

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-257664

(43)Date of publication of application : 12.09.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number : 2002-059537

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.2002

(72)Inventor : JINNO HIROSHI

NAKANO SHINGO

NAKAI MASAYA

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescence element capable of precluding its deterioration caused by the interface generated between a hole transport layer and light emitting layer and between it and an electron transport layer when the EL element is to be formed.

SOLUTION: A glass base board 10 is furnished thereon with a hole injection electrode 12, hole transport layer 16, a first mixing layer 20, light emitting layer 22, second mixing layer 26 and an electron transport layer 28 one over another in the sequence as named. Near the boundary to the hole transport layer 16, the first mixing layer 20 shows the same composition as the hole transport layer 16, and the composition varies gradually nearer the light emitting layer 22 as approaching the light emitting layer 22. The second mixing layer 26 exhibits a similar tendency.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic electroluminescent element characterized by changing from the presentation of a carrier transportation layer to the target gradually to the presentation of a luminous layer as it has a carrier transportation layer, a luminous layer, and said carrier transportation layer and the mixolimnion formed between luminous layers and the presentation of said mixolimnion moves from said carrier transportation layer side to said luminous layer side.

[Claim 2] The organic electroluminescent element according to claim 1 to which thickness of said mixolimnion is characterized by being 20nm or more.

[Claim 3] Said mixolimnion is an organic electroluminescent element according to claim 2 characterized by having the field where common-logarithm $\log_{10}Y$ of said concentration Y is proportional to said distance D when concentration of the matter contained in said luminous layer in D and a mixolimnion in the distance of the depth direction of a mixolimnion is set to Y.

[Claim 4] Said carrier transportation layer is an organic electroluminescent element given in either of claims 1-3 characterized by being an electron transport layer.

[Claim 5] Said carrier transportation layer is an organic electroluminescent element given in either of claims 1-3 characterized by being a hole transportation layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to an organic electroluminescence display equipped with two or more organic electroluminescent elements.

[0002]

[Description of the Prior Art] an organic electroluminescence display (only henceforth an "organic electroluminescence display") -- current -- it is expected as a display which replaces the liquid crystal display which has spread widely, and utilization development is progressing. The active-matrix mold organic electroluminescence display equipped especially with a thin film transistor (Thin Film Transistor:TFT) as a switching element is considered as the leading role of a next-generation flat-surface display.

[0003] Drawing 1 shows the outline of the top view of the pixel field of the three above-mentioned color of an organic electroluminescence display equipped with the organic electroluminescent element (only henceforth an "organic EL device") to which 1 pixel emits light in red, green, and blue, respectively. The blue pixel Bpix equipped with the green pixel Gpix equipped with the red pixel Rpix equipped with a red luminous layer and a green luminous layer sequentially from the left and a blue luminous layer is formed.

[0004] 1 pixel is formed in the field surrounded by the gate signal line 51 and the drain signal line 52. The 2nd TFT to which 1st TFT130 which is a switching element drives an organic EL device near a center again is formed near the intersection at the upper left of both signal lines. Moreover, an organic EL device is formed in the field in which the hole impregnation electrode 12 is formed at island shape.

[0005] Generally, the organic EL device with which an organic electroluminescence display is

equipped pours an electron and a hole into a luminous layer from an electron injection electrode and a hole impregnation electrode, respectively, and they recombine it inside the interface of a luminous layer and a hole transportation layer, and the luminous layer near an interface, and it makes an organic molecule an excitation state, and when this organic molecule returns from an excitation state to a ground state, it emits light in fluorescence.

[0006] Moreover, in case an organic EL device is formed, the light emitting device which emits light in a suitable color is obtained by choosing the ingredient used for a luminous layer.

Moreover, a electrochromatic display is realizable by choosing such a light emitting device suitably. Drawing 2 shows typically the 1-pixel typical cross-section structure of the organic electroluminescence display shown in drawing 1. On the glass substrate 10, the laminating of the hole impregnation electrode 12, the hole transportation layer 16, a luminous layer 22, an electron transport layer 28, and the electron injection electrode 32 is carried out.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, generally degradation of an organic EL device by aging is remarkable compared with optical elements, such as liquid crystal. One of the cause of this is for an electron transport layer and a luminous layer to be easy to be influenced to impurities, such as a water molecule and an oxygen molecule. It becomes an electron and the obstruction of migration of a hole, an organic EL device deteriorates as a result, and it stops that is, showing a desired luminescence property by the organic substance which forms an electron transport layer and a luminous layer oxidizing, or the crystal of bulk being generated.

[0008] This invention is made based on such recognition, and the purpose is in suppressing degradation of an organic EL device.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The mode with this invention is related with an organic EL device. This organic EL device is equipped with a carrier transportation layer, a luminous layer, and a carrier layer and the mixolimnion formed between luminous layers, and it is changing from the presentation of a carrier transportation layer to the target gradually to the presentation of a luminous layer as the presentation of a mixolimnion moves from a carrier transportation layer side to a luminous layer side. Moreover, 2nm or more of thickness of a mixolimnion may be 20nm or more more preferably. Moreover, a mixolimnion may have the field where common-logarithm $\log_{10}Y$ of concentration Y is proportional to distance D, when concentration of the matter contained in the luminous layer in D and a mixolimnion in the distance of the depth direction of a mixolimnion is set to Y. Here, at least one of the matter contained in a luminous layer should just show the above-mentioned concentration Y and the relation of distance D. Moreover, if the host of a luminous layer is a chelate metal complex, it is good also considering the concentration of the metal ion contained in the chelate metal complex as the

above-mentioned concentration Y. Moreover, a carrier transportation layer may be an electron transport layer, and may be a hole transportation layer.

[0010]

[Embodiment of the Invention] With the gestalt of this operation, those presentations prepare conventionally the mixolimnion which changes to a target gradually between a hole transportation layer and a luminous layer. Similarly, a mixolimnion is prepared between a luminous layer and an electron transport layer. Thereby, conventionally, it is generated between a hole transportation layer and a luminous layer and between a luminous layer and an electron transport layer, and the interface used as one of the causes of degradation of an organic EL device is removed. Moreover, a vacuum deposition method is used for formation of an organic EL device with the gestalt of this operation.

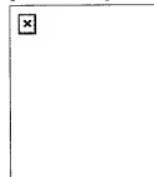
[0011] Drawing 3 shows typically the cross-section structure of the organic EL device containing two above-mentioned mixolimnions. On the glass substrate 10, the laminating of the hole impregnation electrode 12, the hole transportation layer 16, the first mixolimnion 20, a luminous layer 22, the second mixolimnion 26, and the electron transport layer 28 is carried out in this order.

[0012] As an ingredient of the hole impregnation electrode 12, the indium tin oxide (ITO), the tin oxide (SnO₂), indium oxide (In₂O₃), etc. can be illustrated.

[0013] moreover, as an ingredient of the hole transportation layer 16 N and N'-JI A (naphthalene-1-IRU)-N and N'-diphenyl-benzidine () [N,] [N'-D] (naphthalene-1-yl)-N and N'4 shown in -diphenyl-benzidine:NPB or following chemical formula (2), 4', 4"-tris (3-methylphenyl phenylamino) triphenylamine () [4, 4',] [4"-tris] triphenylamine:MTDATA, (3-methylphenylphenylamino) The following chemical formula N shown in (3), N'-diphenyl-N, N'-JI (3-methylphenyl)-1, the 1'-biphenyl -4, 4'-diamine (N, N'-diphenyl-N, N'-di(3-methylphenyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine:TPD), etc. can be illustrated.

[0014]

[Formula 1]



[0015]

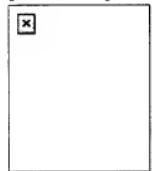
[Formula 2]



[0016] As a host of a luminous layer 22, an aluminum quinoline complex (Alq3) and a bis (benzoquinolinolato) beryllium complex (BeBq2) can be illustrated.

[0017]

[Formula 3]



[0018]

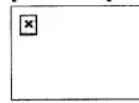
[Formula 4]



[0019] Generally, the organic EL device formed considering a chelate metal complex as an ingredient of a luminous layer has a technical problem in the color of short wavelength, i.e., blue luminescence, therefore an acetone like the tert-butyl permutation dinaphthyl anthracene (TBADN) currently indicated by JP,2002-25770,A, its derivative, JISUCHIRU benzene, its derivative, etc. are used for the ingredient of a blue luminous layer.

[0020]

[Formula 5]



[0021] Moreover, a desired luminescence property is acquired by a luminous layer 22 making a host an above-mentioned chelate metal complex and condensed multi-ring aromatic series, and making dopants, such as rubrene, and Quinacridone (Quinacridone), its derivative, dope. Moreover, Alq3 and BeBq2 can be illustrated as an ingredient of an electron transport layer 28. Moreover, the aluminium alloy (AlLi) which contains Li in a minute amount, a magnesium indium alloy (MgIn), a magnesium silver alloy (MgAg), etc. can be illustrated as an ingredient

of the electron injection electrode 32. Furthermore, the electrode of the two-layer structure where the layer by aluminum is formed the layer of lithium fluoride and on it at the side which touches an organic layer can also be illustrated as an electron injection electrode 32.

[0022]

[Formula 6]



[0023] In the first mixolimnion 20, near a boundary with the hole transportation layer 16, a presentation equivalent to the hole transportation layer 16 is shown, and it changes to the presentation of a luminous layer 22 gradually as a luminous layer 22 is approached. For example, it is assumed that NPB is used and rubrene is used as Alq3 and a dopant as a host as an ingredient of a luminous layer 22 as an ingredient of the hole transportation layer 16. In this case, in the hole transportation layer 16 neighborhood, the rate of Alq3 and rubrene increases gradually as NPB is contained at a rate near 100% and approaches a luminous layer 22, and in the luminous layer 22 neighborhood, it becomes about 100% by Alq3 and rubrene. There is no break clear as a boundary of the above thing to the first mixolimnion 20, the hole transportation layer 16 and the first mixolimnion 20, and a luminous layer 22. That is, a clear interface does not exist.

[0024] The ingredient of a luminous layer 22 is vapor-deposited with an evaporation rate high on it after forming the hole transportation layer 16 for formation of the first mixolimnion 20. That is, kinetic energy of the molecule which has evaporated as an ingredient of a luminous layer 22 is enlarged, and penetrating of a part of the molecule is carried out to the hole transportation layer 16 in the case of vacuum evaporationo. The thickness of a mixolimnion is controlled by controlling the number of the intruding molecules.

[0025] In a vacuum deposition method, the ingredient which forms each class is heated in a vacuum in the container called an evaporation source, and evaporates. The ingredient which evaporated is condensed on a substrate and forms a thin film. At this time, the evaporation temperature of an ingredient can be raised by raising the temperature which heats a container. Consequently, while the kinetic energy of the ingredient which has evaporated becomes large and the evaporation rate of the ingredient to a substrate top rises, penetrating of the ingredient to a vacuum evaporationo side becomes large.

[0026] Drawing 4 expresses typically the physical relationship of the substrate and the source of vacuum evaporationo at the time of making the ingredient of each class vapor-deposit. It estranges under the glass substrate 10 and the source 60 of vacuum evaporationo is

arranged. Although the source 60 of vacuum evaporationo may be fixed, an ingredient vapor-deposits equally to a glass substrate 10 because the source 60 of these vacuum evaporationo moves to right and left. Moreover, an ingredient is alternatively vapor-deposited by arranging a mask 50 in the case of vacuum evaporationo of an ingredient.

[0027] As a factor which controls the number of the intruding molecules, the distance of a substrate and the source of vacuum evaporationo, the temperature of a substrate, etc. are raised other than the evaporation temperature of the ingredient in an above-mentioned evaporation source. Moreover, if it is the configuration which forms a thin film equally on a substrate because the source of vacuum evaporationo moves, also let passing speed of the source of vacuum evaporationo be the factor of control.

[0028] Moreover, chelate metal complexes, such as Alq3 and BeBq2, etc. can be illustrated as an ingredient of an electron transport layer 28. Formation of the second mixolimnion 26 formed between a luminous layer 22 and an electron transport layer 28 is the same as formation of the first mixolimnion 20. That is, after a luminous layer 22 is formed, by an electron transport layer 28 being formed with a high evaporation rate, the ingredient of an electron transport layer 28 intrudes a luminous layer, and the second mixolimnion 26 is formed.

[0029] Conventionally, the thickness of 30-200nm, a luminous layer 22, and an electron transport layer 28 of the thickness of the hole transportation layer 16 was 20-60nm. With the gestalt of this operation, the thickness of 2-20nm is formed as a field of the first mixolimnion 20 and the second mixolimnion 26, respectively.

[0030] Thus, by forming the first mixolimnion 20 and the second mixolimnion 26, it is assumed that the water molecule and oxygen molecule with which the inclination to be conventionally distributed over an interface locally was seen are distributed on the average, and degradation of an organic EL device can be reduced.

[0031] By the way, generally in manufacture of an organic EL device, each class is formed at a different formation room. When the substrate with which each class is formed moved at a formation room, the interface occurred between each class and the interface caused degradation. When an evaporation rate is set up highly, a mixolimnion is formed for the ingredient vapor-deposited at the time of membrane formation by penetrating and being spread, and an interface clear as a result disappears. Consequently, degradation of the organic EL device resulting from an interface is controlled.

[0032]

[Example] Hereafter, although this invention is explained to a detail based on an example, this invention is not limited to the following examples, unless the summary is exceeded.

[0033] (Example 1) In the example 1, the organic EL device was formed at two kinds of vacuum evaporationo rates, and aging of the brightness of an organic EL device was checked. The organic EL device was formed by the vacuum deposition method at that time. The degree

of vacuum of a formation room was 10⁻⁴ to ten to 5 Pa. Also in the following and examples 2 and 3, the degree of vacuum was equivalent. The laminated structure of the organic EL device used as comparison criteria used Alq3 for the luminous layer, and made it the configuration which also gives the function of an electron transport layer. Therefore, the mixolimnion is formed only between the hole transportation layer and the luminous layer. As a hole transportation layer, the laminating of the NPB was carried out by the thickness which is 150nm. 75nm laminating of Alq3 was carried out by evaporation rate 3 nm/s as a luminous layer.

[0034] The thickness of the mixolimnion formed between the hole transportation layer and the luminous layer at this time was 95nm. The temperature of a substrate of the temperature of Alq3 in an evaporation source was 50 degrees C at 320 degrees C. On the other hand, in the organic EL device of the conventional configuration, i.e., a configuration of not having a mixolimnion, the evaporation rates of Alq3 were 0.3 nm/s, the temperature of Alq3 in an evaporation source was 270 degrees C, and the temperature of a substrate was 30 degrees C.

[0035] Drawing 5 shows the result of having investigated aging of the brightness of an organic EL device with a mixolimnion, and an organic EL device without a mixolimnion. Initial brightness was 800 cd/m², and the organic EL device with which the organic EL device without a mixolimnion has a mixolimnion for about 75 hours was required for about 200 hours until brightness fell to 500 cd/m². That is, it turns out that there is little degradation of an organic EL device with a mixolimnion. The electrical potential difference impressed to the organic EL device here was 7.5V.

[0036] Drawing 6 shows aging of the electrical potential difference made to need for emitting light by brightness 800 cd/m². Initial voltage was 7.5V. As for the organic EL device without a mixolimnion, the electrical potential difference of 10V was needed in the phase which passed for about 30 hours, on the other hand, the electrical potential difference which needs the organic EL device with a mixolimnion in the phase which passed for 130 hours is about 8V, and the big improvement was found as compared with the organic EL device without a mixolimnion. Degradation progresses by the interface formed between a hole transportation layer and a luminous layer, and the organic EL device in which this does not have a mixolimnion is considered because the resistance component of an organic EL device became large.

[0037] (Example 2) The example 2 compared aging of the brightness of an organic EL device at the time of forming a luminous layer at five kinds of vacuum evaporationo rates. the laminated structure of an organic EL device -- as a hole impregnation electrode -- ITO -- as a hole transportation layer, Alq3 was formed as 150nm and a luminous layer, and aluminum was formed for NPB as 75nm and an electron injection electrode. The vacuum evaporationo rates

of NPB were 0.32 nm/s. Moreover, the layer of carbon fluoride was prepared between the hole impregnation electrode and the hole transportation layer, and the layer of lithium fluoride was prepared between the luminous layer and the electron injection electrode. The vacuum evaporationo rate of Alq3 which is a luminous layer was five kinds, 1.5, 2.25, 4.5, 9.0, and 13.5 nm/s.

[0038] Drawing 7 shows aging of the brightness of the organic EL device by the difference among the five above-mentioned kinds of vacuum evaporationo rates. It can check that the period by the half-life of brightness is long as a vacuum evaporationo rate becomes large. When a vacuum evaporationo rate is especially changed from 1.5 nm/s to 2.25 nm/s, a big improvement is found at the half-life of brightness.

[0039] (Example 3) In the example 3, the model structure which carried out the laminating of NPB, Alq3, and the NPB to three layers in this order was formed on the glass substrate, and presentation change of a mixolimnion was checked. Drawing 8 shows element concentration distribution of the presentation in above-mentioned model structure. Drawing 8 (a) is the structure where the organic layer was vapor-deposited for the vacuum evaporationo rate at the low-speed rate of 0.4 nm/s, and drawing, in which the vacuum evaporationo rate showed the aluminum ion's (III's) in structure where organic layer's was vapor-deposited at high-speed rate of 4 nm/s existence number. Drawing 8 (b) is drawing having shown the model structure typically.

[0040] Here, the thickness of the layer of NPB is 100nm and the thickness of the layer of Alq3 is 80nm. However, these thickness is calculated from a vacuum evaporationo rate and vacuum evaporationo time amount, the mixolimnion exists in fact, and the boundary of these layers does not exist clearly. Although drawing 8 (b) shows Interface A and Interface B between the layer of Alq3, and the layer of NPB, this shows for convenience, in order to make an understanding easy.

[0041] In formation of an actual organic EL device, since the luminous layer containing Alq3 is formed on the hole transportation layer which consists of NPB, the presentation about near interface A is reflecting this invention. However, the presentation near [which forms the layer which consists of NPB on the layer which consists of Alq3 by reference] interface B is also described.

[0042] Near interface A, when Alq3 was formed by vacuum evaporationo rate 0.4 nm/s, the mixolimnion was 62nm. On the other hand, the mixolimnion was 105nm when Alq3 was formed by vacuum evaporationo rate 4 nm/s. Moreover, at the time of a low-speed vacuum evaporationo rate, the mixolimnion near interface B was 21nm, and, in the case of the high-speed vacuum evaporationo rate, was 43nm. Here, it asked for the aluminum ion's (III's) existence number according to the secondary ion mass spectrometry (SIMS).

[0043] In drawing 8 (a), when the mixolimnion currently formed near interface A is formed at a

high-speed vacuum evaporationo rate, when formed at a low-speed vacuum evaporationo rate, in the depth 200 - near 260nm, the field in which straight-line approximation is possible exists in the depth 180 - near 240nm. Now, if distance to Y and the depth direction from the topmost part of an organic layer is set to D [nm] and a proportionality constant is set to M [nm-1], the relation of the distance D of the aluminum ion's (III's) existence number Y and a mixolimnion to these fields can express the aluminum ion's (III's) existence number with approximate expression $\log_{10} Y = MxD + B$. However, B is a constant defined by the location in which a mixolimnion is formed.

[0044] When a mixolimnion is formed at a high-speed vacuum evaporationo rate, the relation between the aluminum ion's (III's) existence number Y and distance D is expressed with the approximate expression of abbreviation $\log_{10} Y = -0.03xD + \log_{10} (3 \times 10^9)$. On the other hand, when formed at a low-speed vacuum evaporationo rate, the relation between the aluminum ion's (III's) existence number Y and distance D is expressed with the approximate expression of abbreviation $\log_{10} Y = -0.048xD + \log_{10} (8 \times 10^{11})$.

[0045] The proportionality constant M was -0.03 when a mixolimnion was formed at a high-speed vacuum evaporationo rate, and when a mixolimnion was formed at a low-speed vacuum evaporationo rate, it was -0.048. The field of a mixolimnion becomes large, so that the value of a proportionality constant M is large (i.e., when graphical representation is carried out like drawing 8 (a), so that an approximation slope of a line is loose), and a clear interface disappears.

[0046] As shown in drawing 8 (a), also when Alq3 was made to vapor-deposit at a low-speed vacuum evaporationo rate, the mixolimnion was formed, but when Alq3 is made to vapor-deposit at a high-speed vacuum evaporationo rate, the mixolimnion of twice [at the time of making Alq3 vapor-deposit at a low-speed vacuum evaporationo rate / about] as many thickness as this was formed, and the clear interface has disappeared. In an example 1 and the example 3, although vacuum evaporationo rates differ a little, it can be assumed that the presentation distribution shown in the example 3 also in the example 1 is shown. From this, it can be assumed that the fall of the brightness by aging can be reduced as a mixolimnion is thickened.

[0047] As mentioned above, according to the gestalt of this operation, by forming a mixolimnion between a hole transportation layer and a luminous layer, the clear interface conventionally formed between the hole transportation layer and the luminous layer could be abolished, and degradation of an organic EL device was able to be suppressed. Since this made the water molecule and oxygen molecule leading to degradation an interface exist in a hole transportation layer and both the layers of a luminous layer in existing locally conventionally at homogeneity, it can be assumed.

[0048]

[Effect of the Invention] According to this invention, the clear interface conventionally produced between the carrier transportation layer and the luminous layer can be abolished by forming the mixolimnion from which a presentation changes in for a time between a carrier transportation layer and a luminous layer, and degradation of the organic EL device resulting from the interface can be lost.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the top view of an active-matrix mold organic electroluminescence display, and is drawing having shown especially red and a 3-pixel green and blue field.

[Drawing 2] It is the sectional view having shown typically the structure of an organic EL device of the conventional technique.

[Drawing 3] It is drawing having shown the cross-section structure of the organic EL device equipped with a mixolimnion between the hole transportation layer concerning the gestalt of this operation, a luminous layer and a luminous layer, and an electron transport layer.

[Drawing 4] It is drawing having shown typically arrangement of the substrate and the source of vacuum evaporationo at the time of forming an organic EL device with a vacuum deposition method.

[Drawing 5] It is drawing having shown aging of the brightness of the organic EL device of the structure of the conventional example, and the structure of an example.

[Drawing 6] It is drawing having shown aging of the electrical potential difference impressed in case the fixed brightness of the organic EL device of the structure of the conventional example and the structure of an example maintains.

[Drawing 7] It is drawing having shown aging of the brightness of the organic EL device which formed the luminous layer at four kinds of vacuum evaporationo rates.

[Drawing 8] (a) is drawing having shown the detection reinforcement of the aluminum ion (III) at the time of forming the model structure of the mixolimnion of Alq3 and NPB at two kinds of vacuum evaporation rates, and (b) is drawing having shown the sectional view of model structure typically.

[Description of Notations]

10 Glass substrate 12 Hole impregnation electrode 16 Hole transportation layer The 20 first mixolimnion 22 Luminous layer 26 The second mixolimnion 28 Electron transport layer.

[Translation done.]

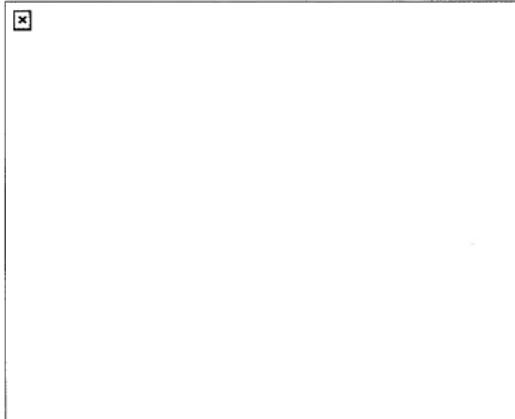
* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

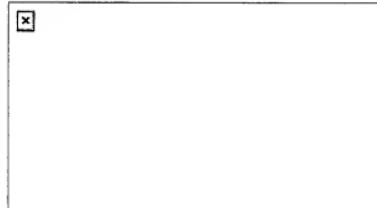
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

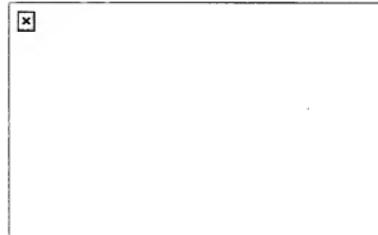
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]

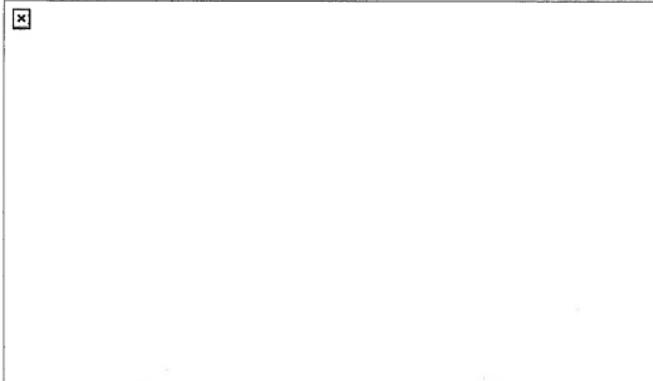


[Drawing 4]



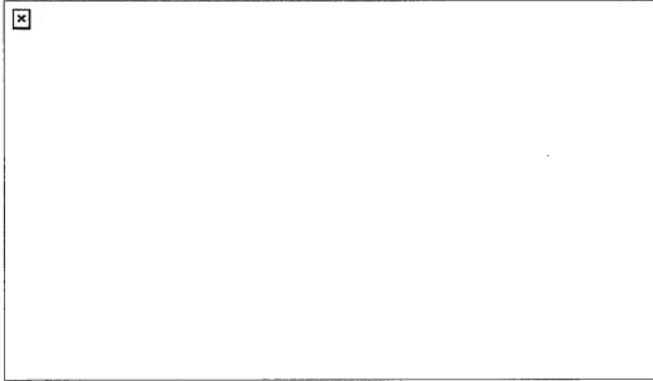
[Drawing 5]

[x]

A large, empty rectangular box with a thin black border. In the top-left corner of the border, there is a small square containing a black 'x' character.

[Drawing 7]

[x]

A large, empty rectangular box with a thin black border. In the top-left corner of the border, there is a small square containing a black 'x' character.

[Drawing 6]



[Drawing 8]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-257664

(P2003-257664A)

(43)公開日 平成15年9月12日(2003.9.12)

(51)Int.Cl.⁷
H 05 B 33/14
33/22

識別記号

F I
H 05 B 33/14
33/22

チーポード(参考)
A 3 K 0 0 7
B
D

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2002-59537(P2002-59537)

(22)出願日 平成14年3月5日(2002.3.5)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 神野 浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 中野 真吾

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 100105924

弁理士 森下 賢樹

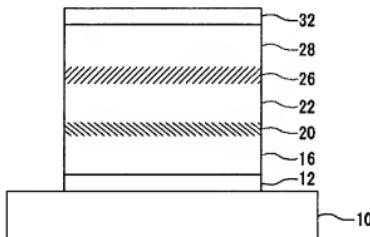
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 有機EL素子を形成する際に、ホール輸送層と発光層の間、および発光層と電子輸送層との間に生じた界面が有機EL素子の劣化を促す。

【解決手段】 ガラス基板10上に、ホール注入電極12、ホール輸送層16、第一混合層20、発光層22、第二混合層26、および電子輸送層28がこの順で積層されている。第一混合層20において、ホール輸送層16との境界付近ではホール輸送層16と同等の組成を示し、発光層22に近づくに従い発光層22の組成へ漸次変化する。第二混合層26においても、同様の傾向が見られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 キャリア輸送層と、発光層と、前記キャリア輸送層と発光層の間に形成された混合層とを備え、前記混合層の組成が、前記キャリア輸送層側から前記発光層側へ移るに従ってキャリア輸送層の組成から発光層の組成へ漸次的に変化していることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記混合層の厚さが、20nm以上であることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記混合層は、混合層の深さ方向の距離をD、混合層中の前記発光層に含まれる物質の濃度をYとしたとき、前記濃度Yの常用対数 $\log_{10} Y$ が前記距離Dに比例する領域を有することを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記キャリア輸送層は電子輸送層であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記キャリア輸送層はホール輸送層であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複数の有機エレクトロルミネッセンス素子を備える有機エレクトロルミネッセンス表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】有機エレクトロルミネッセンス表示装置（以下、単に「有機EL表示装置」とも言う）は、現在広く普及している液晶表示装置に代わる表示装置として期待されており、実用化開発が進んでいる。特に薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor：TFT）をスイッチング素子として備えるアクティブマトリックス型有機EL表示装置は次世代平面表示装置の主役として考えられている。

【0003】図1は、一画素がそれぞれ赤、緑、および青色を発光する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、単に「有機EL素子」ともいう）を備える有機EL表示装置の、上記3色の画素領域の平面図の概略を示している。左から順に、赤色の発光層を備える赤色画素Rpix、緑色の発光層を備える緑色画素Gpix、および青色の発光層を備える青色画素Bpixが設けられている。

【0004】一画素はゲート信号線L1とドレイン信号線L2と共に囲まれた領域に形成されている。両信号線の左上の交点付近にはスイッチング素子である第1 TFT T1が、また中央付近には有機EL素子を駆動する第2 TFT T2が形成される。また、ホール注入電極H1が形成される領域に有機EL素子が島状に形成される。

【0005】一般に、有機EL表示装置が備える有機EL

素子は、電子注入電極およびホール注入電極からそれぞれ電子とホールとを発光層に注入し、それらが発光層とホール輸送層との界面や、界面付近の発光層内部で再結合し、有機分子を励起状態にし、この有機分子が励起状態から基底状態に戻るとき蛍光を発光する。

【0006】また、有機EL素子を形成する際に、発光層に用いる材料を選択することにより適当な色を発光する発光素子が得られる。また、そのような発光素子を適当に選択することでカラー表示装置が実現できる。図2は、図1に示した有機EL表示装置の一画素の代表的な断面構造を模式的に示している。ガラス基板10上に、ホール注入電極H1、ホール輸送層H6、発光層H2、電子輸送層H8、および電子注入電極H3が積層されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、有機EL素子は一般に経時変化による劣化が液晶などの光学素子と比べ顕著である。この原因の一つは、電子輸送層や発光層が水分子や酸素分子などの不純物に対して影響されやすいことにある。つまり、電子輸送層や発光層を形成する有機物質が酸化したりバルクの結晶が発生したりすることで、電子やホールの移動の障壁となり、結果として有機EL素子が劣化し所望の発光特性を示さなくなる。

【0008】本発明は、こうした認識にもとづきなされたものであり、その目的は有機EL素子の劣化を抑えることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のある態様は、有機EL素子に関する。この有機EL素子は、キャリア輸送層と、発光層と、キャリア層と発光層の間に形成された混合層とを備え、混合層の組成が、キャリア輸送層側から発光層側へ移るに従ってキャリア輸送層の組成から発光層の組成へ漸次的に変化している。また、混合層の厚さが、好ましくは2nm以上、より好ましくは20nm以上であってよい。また、混合層は、混合層の深さ方向の距離をD、混合層中の発光層に含まれる物質の濃度をYとしたとき、濃度Yの常用対数 $\log_{10} Y$ が距離Dに比例する領域を有してもよい。ここで、発光層に含まれる物質の少なくとも一つが、上記の濃度Yと距離Dの関係を示せばよい。

また、発光層のホストがキレート金属錯体であれば、そのキレート金属錯体に含まれる金属イオンの濃度を上記濃度Yとしてもよい。また、キャリア輸送層は電子輸送層であってもよいし、またホール輸送層であってもよい。

【0010】

【発明の実施の形態】本実施の形態では、従来ホール輸送層と発光層の間にそれらの組成が漸次的に変化する混合層を設ける。同様に、発光層と電子輸送層の間に混合層を設ける。これにより、従来、ホール輸送層と発光層の間、および発光層と電子輸送層の間に生じ、有機EL

3

素子の劣化の原因の一つとなっていた界面を除く。また、本実施の形態では、有機EL素子の形成に、真空蒸着法を用いる。

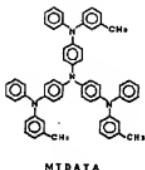
【0011】図3は、上述の二つの混合層を含む有機EL素子の断面構造を模式的に示している。ガラス基板10上に、ホール注入電極12、ホール輸送層16、第一混合層20、発光層22、第二混合層26、および電子輸送層28がこの順で積層されている。

【0012】ホール注入電極12の材料として、インジウム酸化スズ(ITO)や酸化スズ(SnO₂)、酸化インジウム(In₂O₃)などを例示できる。

【0013】また、ホール輸送層16の材料として、N,N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ジフェニルベンジン(N,N'-Di(naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenylbenzidine:NPB)や下記化学式(2)に示す4,4',4' -トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(4,4',4' -tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine:MTDATA)や、下記化学式(3)に示すN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-1,1' -ビフェニル-4,4' -ジアミン(N,N'-diphenyl-N,N'-di(3-methylphenyl)-1,1' -biphenyl)-4,4' -diamine:TPD)などを例示できる。

【0014】

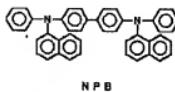
【化1】



MTDATA

【0015】

【化2】

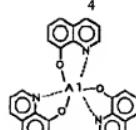


NPB

【0016】発光層22のホストとして、アルミニキノリン錯体(A1q3)やビス(ベンゾキノリノラト)ペリリウム錯体(BeBq2)を例示できる。

【0017】

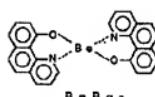
【化3】



A1q3

【0018】

【化4】

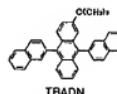


BeBq2

【0019】一般に、キレート金属錯体を発光層の材料として形成される有機EL素子は、短い波長の色、つまり青色の発光に課題があり、そのため青色の発光層の材料には、特開2002-25770号公報に開示されているtert-ブチル置換ジナフチルアントラセン(TBA DN)のようなアセトンおよびその誘導体、またジスチルベンゼンおよびその誘導体などが用いられる。

【0020】

【化5】



TBADN

30 【0021】また、発光層22は、上述のキレート金属錯体や縮合多環芳香族をホストとしてルブレンやキナクリドン(Quinacridone)およびその誘導体などのドーパントをドープすることで所望の発光特性が得られる。

また、電子輸送層28の材料として、A1q3やBeBq2を例示できる。また、電子注入電極32の材料として、Liを微量に含むアルミニウム合金(A1Li)やマグネシウムインジウム合金(MgIn)、マグネシウム銀合金(MgAg)などが例示できる。さらに電子注入電極32として、有機層に接する側にフッ化リチウムの層とその上にアルミニウムによる層が形成される2層構造の電極も例示できる。

【0022】

【化6】



Rubrene

50 【0023】第一混合層20において、ホール輸送層1

6との境界付近ではホール輸送層16と同等の組成を示し、発光層22に近づくに従い発光層22の組成へ漸次変化する。例えば、ホール輸送層16の材料として、N P Bが使用され、また発光層22の材料として、ホストとしてA1q3、ドーパントとしてルブレンが使用されていると仮定する。この場合、ホール輸送層16付近ではN P Bが10.0%に近い割合で含まれ、発光層22に近づくにつれ徐々にA1q3とルブレンの割合が増加し、発光層22付近ではA1q3およびルブレンでほぼ10.0%となる。以上のことから、第一混合層20とホール輸送層16、および第一混合層20と発光層22の境界として明確な区切りはない。つまり、明確な界面は存在しない。

【0024】第一混合層20の形成のために、ホール輸送層16を形成後、その上に高い蒸着速度で発光層22の材料が蒸着される。つまり、発光層22の材料として蒸発している分子の運動エネルギーを大きくし、蒸着の際にその分子の一部をホール輸送層16へ貫入させる。貫入する分子の数を制御することで混合層の厚さを制御する。

【0025】真空蒸着法では、各層を形成する材料は蒸発源と呼ばれる容器において真空中で加熱され蒸発する。蒸発した材料は、基板上で凝集し薄膜を形成する。このとき、容器を加熱する温度を高めることで、材料の蒸発速度を上げることができる。その結果、蒸発している材料の運動エネルギーが大きくなり基板上への材料の蒸着速度が上昇するとともに、蒸着面への材料の貫入が大きくなる。

【0026】図4は、各層の材料を蒸着させる際の、基板及び蒸着源の位置関係を模式的に表している。ガラス基板10の下方に離間して、蒸着源60が配置される。蒸着源60は固定されてもよいが、これら蒸着源60が左右に移動することでガラス基板10に材料が均等に蒸着する。また、材料の蒸着の際にマスク50を配することで、選択的に材料が蒸着される。

【0027】貫入する分子の数を制御する因子として、上述の蒸発源における材料の蒸発速度の他に、例えば基板と蒸着源との距離、基板の温度などがあげられる。また、蒸着源が移動することで基板上に均等に薄膜を形成する構成であれば、蒸着源の移動速度も制御の因子とする。

【0028】また、電子輸送層28の材料として、A1q3やBebq2などのキレート金属錯体などが例示できる。発光層22と電子輸送層28の間に形成される第二混合層26の形成も第一混合層20の形成と同様である。つまり、発光層22が形成された後、高い蒸着速度で電子輸送層28が形成されることで、電子輸送層28の材料が発光層に貫入し、第二混合層26が形成される。

【0029】従来、ホール輸送層16の厚さは3.0~2

0.0 nm、発光層22および電子輸送層28の厚さは2.0~6.0 nmであった。本実施の形態では、第一混合層20および第二混合層26の領域としてそれぞれ2~2.0 nmの厚さが形成される。

【0030】このように、第一混合層20および第二混合層26を形成することで、從来界面に局所的に分布する傾向がみられた水分子や酸素分子が平均的に分布すると想定され、有機EL素子の劣化を低減できる。

【0031】ところで、有機EL素子の製造において、一般に、各層は異なる形成室で形成される。各層が形成される基板が形成室を移動する際に、各層間に界面が発生し、その界面が劣化の原因となっていた。蒸着速度を高く設定した場合、成膜時に蒸着する材料が貫入および拡散することで混合層が形成され、結果的に明確な界面が消失される。その結果、界面に起因する有機EL素子の劣化が抑制される。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例をもとに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されない。

【0033】(実施例1) 実施例1では、2種類の蒸着レートで有機EL素子を形成し、有機EL素子の輝度の経時変化を確認した。その際、有機EL素子は、真空蒸着法により形成された。形成室の真空度は、 10^{-4} ~ 10^{-5} Paであった。以下、実施例2および3においても真空度は同値であった。比較基準となる有機EL素子の積層構造は、発光層にA1q3を使用し、電子輸送層の機能も持たせる構成とした。従って、ホール輸送層と発光層の間にのみ混合層が形成されている。ホール輸送層として、N P Bが15.0 nmの厚さで積層された。発光層としてA1q3が蒸着速度3 nm/sで7.5 nm 積層された。

【0034】このときホール輸送層と発光層の間に形成された混合層の厚さは9.5 nmであった。蒸発源におけるA1q3の温度は320°Cで基板の温度が50°Cであった。一方、従来の構成、つまり混合層を持たない構成の有機EL素子では、A1q3の蒸着速度は0.3 nm/sであり、蒸発源におけるA1q3の温度は270°Cで、基板の温度は30°Cであった。

【0035】図5は、混合層を持つ有機EL素子と混合層を持たない有機EL素子の輝度の経時変化を調べた結果を示している。初期輝度は800 cd/m²であり、輝度が500 cd/m²に低下するまで、混合層のない有機EL素子は、約7.5時間、混合層のある有機EL素子は約2.0時間必要であった。つまり、混合層を持つ有機EL素子の劣化が少ないとが分かる。ここで有機EL素子に印加した電圧は7.5 Vであった。

【0036】図6は、輝度800 cd/m²で発光させるに必要とする電圧の経時変化を示している。初期電圧は7.5 Vであった。混合層を持たない有機EL素子

は、約30時間経過した段階で、10Vの電圧が必要となり、一方、混合層を持つ有機EL素子は130時間経過した段階で、必要な電圧は約8Vであり、混合層を持たない有機EL素子と比較しだいな改善が見られた。これは、混合層を持つない有機EL素子は、ホール輸送層と発光層との間に形成される界面で劣化が進み、有機EL素子の抵抗成分が大きくなつたためと考えられる。

【0037】(実施例2) 実施例2では、5種類の蒸着レートで発光層を形成した際の、有機EL素子の輝度の経時変化を比較した。有機EL素子の積層構造は、ホール注入電極としてITOが、ホール輸送層としてN P Bが150nm、発光層としてA1q3が75nm、電子注入電極としてA1が形成された。N P Bの蒸着レートは0.32nm/sであった。また、ホール注入電極とホール輸送層の間にフッ化炭素の層が、また発光層と電子注入電極の間に、フッ化リチウムの層が設けられた。発光層であるA1q3の蒸着レートは、1.5、2.25、4.5、9.0、13.5nm/sの5種類であった。

【0038】図7は、上記5種類の蒸着レートの違いによる有機EL素子の輝度の経時変化を示している。蒸着レートが大きくなるにしたがって、輝度の半減期までの期間が長くなっているのが確認できる。特に、蒸着レートを1.5nm/sから2.25nm/sへ変えた際に、輝度の半減期に大きな改善が見られる。

【0039】(実施例3) 実施例3では、ガラス基板上にN P B、A1q3およびN P Bをこの順で3層に積層したモデル構造を形成し、混合層の組成変化を確認した。図8は、上述のモデル構造における組成の元素濃度分布を示している。図8(a)は、蒸着レートが0.4nm/sの低速レートで有機層が蒸着された構造と、蒸着レートが4nm/sの高速レートで有機層が蒸着された構造におけるアルミニウムイオン(III)の存在個数を示した図である。図8(b)は、そのモデル構造を模式的に示した図である。

【0040】ここで、N P Bの層の膜厚は100nmであり、A1q3の層の膜厚は80nmである。ただし、これら厚さは蒸着レートと蒸着時間から計算されたものであり、実際には混合層が存在しており、それら層の境界は明確には存在しない。図8(b)でA1q3の層とN P Bの層の間に界面Aおよび界面Bを示しているが、これは理解を容易にするために便宜的に示している。

【0041】実際の有機EL素子の形成においては、N P Bからなるホール輸送層上にA1q3を含む発光層を形成するので、界面A付近に関する組成が本発明を反映している。ただし、参考までにA1q3からなる層の上にN P Bからなる層を形成している界面B付近の組成も記している。

【0042】界面A付近では、A1q3が蒸着レート0.4nm/sで形成された場合、混合層は62nmで

あった。一方、A1q3が蒸着レート4nm/sで形成された場合、混合層は105nmであった。また、界面B付近の混合層は、低速の蒸着レートのとき、21nmであり、高速の蒸着レートの場合43nmであった。ここで、アルミニウムイオン(III)の存在個数は2次イオン質量分析法(SIMS)により求めた。

【0043】図8(a)において、界面A付近に形成されている混合層は、高速の蒸着レートで形成された場合、深さ200~260nm付近において、また低速の蒸着レートで形成された場合、深さ180~240nm付近において、直線近似が可能な領域が存在している。いま、アルミニウムイオン(III)の存在個数Y、有機層の最上部からの深さ方向への距離をD[nm]、比例定数をM[nm⁻¹]とすると、それら領域におけるアルミニウムイオン(III)の存在個数Yと混合層の距離Dの関係は、近似式 $\log_10 Y = M \times D + B$ で表すことができる。ただし、Bは混合層が形成される位置により定義される定数である。

【0044】高速の蒸着レートで混合層が形成された場合、アルミニウムイオン(III)の存在個数Yと距離Dの関係は、 $\log_10 Y = -0.03 \times D + 1.0g_1$ 。 (3×10^9) の近似式で表される。一方、低速の蒸着レートで形成された場合、アルミニウムイオン(II)の存在個数Yと距離Dの関係は、 $\log_10 Y = -0.048 \times D + 1.0g_1$ 。 (8×10^{11}) の近似式で表される。

【0045】比例定数Mは、高速の蒸着レートで混合層が形成された場合、-0.03であり、低速の蒸着レートで混合層が形成された場合、-0.048であった。比例定数Mの値が大きいほど、つまり、図8(a)のようにグラフ表示した場合、近似直線の傾きが緩やかなほど混合層の領域が大きくなり、明確な界面が消失する。

【0046】図8(a)に示すように、低速の蒸着レートでA1q3を蒸着させたときも混合層は形成されたが、高速の蒸着レートでA1q3を蒸着させたときは、低速の蒸着レートでA1q3を蒸着させた場合の約2倍の厚さの混合層が形成され、明確な界面が消失している。実施例1と実施例3では、蒸着レートが若干異なるが、実施例1においても実施例3で示した組成分布を示していくと想定できる。このことから、混合層を厚くするにしたがい、経時変化による輝度の低下を低減できると想定できる。

【0047】以上、本実施の形態によれば、ホール輸送層と発光層の間に混合層を形成することで、従来ホール輸送層と発光層の間に形成された明確な界面をなくすことができ、有機EL素子の劣化を抑えることができた。これは、従来界面に局所的に存在することで劣化の原因となっていた水分子や酸素分子をホール輸送層と発光層の両層に均一に存在させることができたためと想定できる。

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、キャリア輸送層と発光層との間に暫時に組成が変化する混合層を形成することで、従来キャリア輸送層と発光層との間に生じた明確な界面をなくすことができ、その界面に起因する有機EL素子の劣化をなくすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 アクティブマトリックス型有機EL表示装置の平面図であり、特に赤、緑、および青色の3画素の領域を示した図である。

【図2】 従来技術の、有機EL素子の構造を模式的に示した断面図である。

【図3】 本実施の形態に係る、ホール輸送層と発光層、および発光層と電子輸送層の間に混合層を備える有機EL素子の断面構造を示した図である。

【図4】 真空蒸着法により有機EL素子を形成する際*

*の、基板と蒸着源の配置を模式的に示した図である。

【図5】 従来例の構造と、実施例の構造の有機EL素子の輝度の経時変化を示した図である。

【図6】 従来例の構造と、実施例の構造の有機EL素子の一一定輝度の維持する際に印加する電圧の経時変化を示した図である。

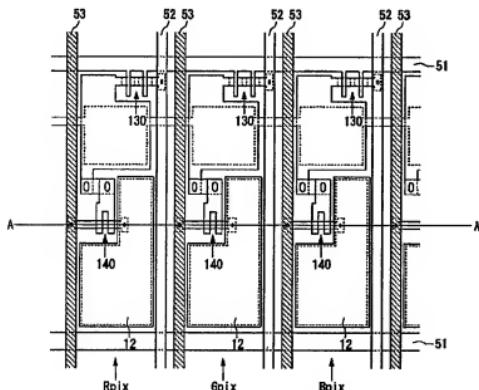
【図7】 発光層を4種類の蒸着レートで形成した有機EL素子の輝度の経時変化を示した図である。

【図8】 (a)は二通りの蒸着レートでAlとN_xPBの混合層のモデル構造を形成した際のアルミニウムイオン(III)の検出強度を示した図であり、(b)はモデル構造の断面図を模式的に示した図である。

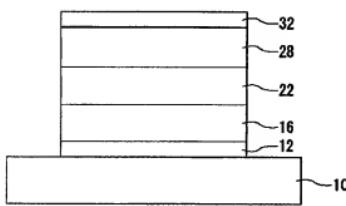
【符号の説明】

10 ガラス基板、 12 ホール注入電極、 16 ホール輸送層、 20 第一混合層、 22 発光層、 26 第二混合層、 28 電子輸送層。

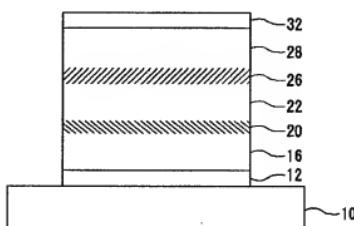
【図1】



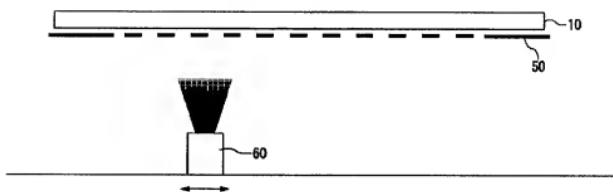
【図2】



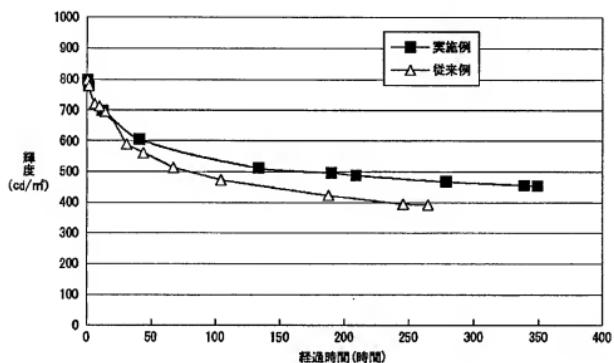
【図3】



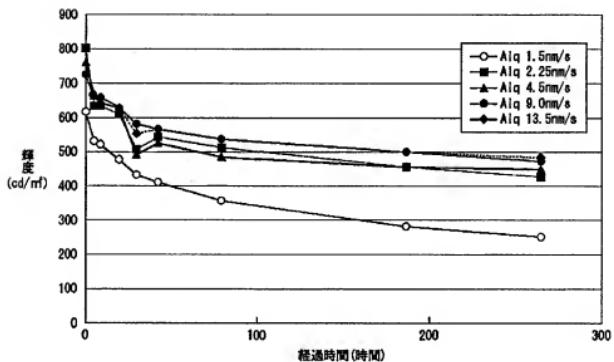
【図4】



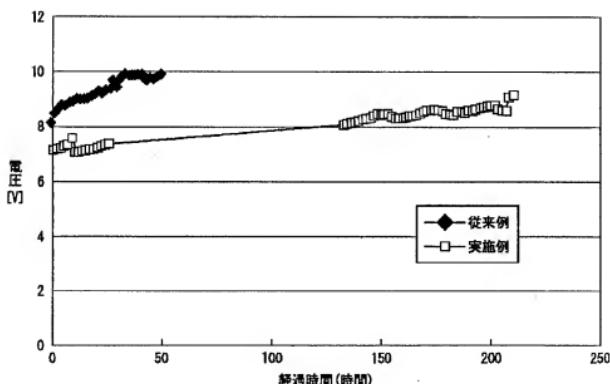
【図5】



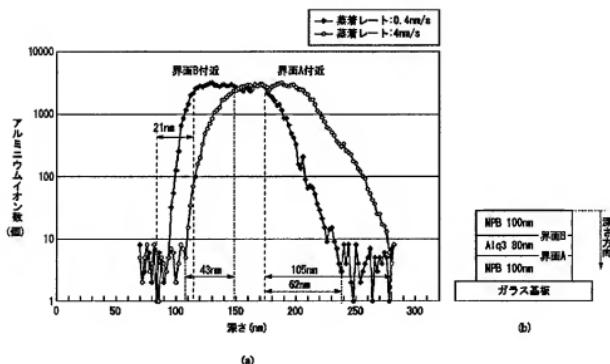
【図7】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 中井 正也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

F ターム(参考) 3K007 AB11 AB12 AB13 CB04 DB03

FA01